

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

Physikalisch-chemische Studien an Eisensalzen

Just, Gerhard

Leipzig, 1908

VIII. Die Reaktionsgleichung

[urn:nbn:de:bsz:31-270660](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:31-270660)

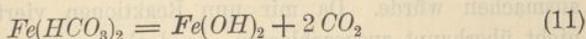
VIII. Die Reaktionsgleichung.

Nachdem rein experimentell die Bedingungen, von denen die Reaktionsgeschwindigkeit im vorliegenden Fall abhängig ist, klar gestellt sind, stehen wir vor der Aufgabe, auf Grund dieser Resultate die Art des Vorganges, also die chemische Gleichung festzustellen, die unserer Reaktion zugrunde liegt. Hier ist vor allem die bereits oben gestreifte Frage zu beantworten, wodurch es bedingt ist, dass ein Stoff, der nicht als unmittelbarer Reaktionsteilnehmer angesprochen werden kann, trotzdem in dem kinetischen Ausdrucke für die Reaktionsgeschwindigkeit, in unserm Falle im Nenner desselben, auftritt. Offenbar ist dies nur dann möglich, wenn in der Gleichung ein weiterer Stoff als Reaktionsteilnehmer figuriert, der in der Tat kein solcher ist, so dass das Produkt, bzw. der Quotient, der mit bestimmten Exponenten versehenen Konzentrationen dieser beiden Stoffe erst die Konzentration eines dritten Stoffes oder einer Ionenart ausmachen, welche letztere dann tatsächlich der primär an der Reaktion beteiligte Bestandteil ist. Dies bedeutet also, dass ein wahrer unbekannter Reaktionsteilnehmer durch Gleichgewichtsbeziehungen mit den von uns eingeführten scheinbaren Reaktionsteilnehmern in Beziehung stehen muss. Während nun in unserm Falle die Konzentration der Kohlensäure mit derjenigen des Sauerstoffs in keiner Weise verknüpft ist, hängt sie mit der des Ferrobicarbonats eng zusammen. Wir werden deshalb bei der Suche nach dem wahren Reaktionsteilnehmer auf den richtigen Weg geführt, wenn wir denjenigen Stoff zu ermitteln trachten, dessen Konzentration durch den Quotienten

$$\frac{c_{\text{Eisensalz}}}{c_{\text{CO}_2}^2} \text{ bestimmt ist.}$$

Bei den folgenden Umformungen machen wir von dem früher erwähnten Resultat Gebrauch, dass die äquivalente Leitfähigkeit der Ferrobicarbonatlösungen sich innerhalb der Konzentrationsgrenzen, zwischen denen sich unsere kinetischen Versuche bewegen, nicht wesentlich verändert. Dadurch sind wir berechtigt, für die Konzentration des in der Lösung vorhandenen undissociierten Eisensalzes den dieser Konzentration stets proportionalen und uns durch die Titrationen bekannten Gesamtgehalt an Eisensalz einzusetzen.

Die Kohlensäure und das Ferrobicarbonat stehen bei uns durch das hydrolytische Gleichgewicht:



miteinander in Verbindung. Dies führt zu dem Ausdruck:

3*

$$\frac{c_{\text{Eisensalz}}}{c_{\text{CO}_2}^2} = c_{\text{Fe}(\text{OH})_2} \quad (12)$$

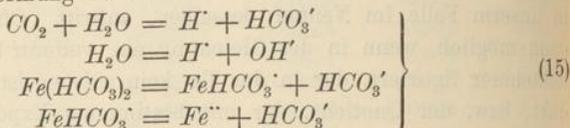
Anderseits ist:



so dass wir auch:

$$\frac{c_{\text{Eisensalz}}}{c_{\text{CO}_2}^2} = c_{\text{Fe}''} \cdot c_{\text{OH}}^2 \quad (14)$$

setzen können. Die letztere Beziehung lässt sich auch erhalten, wenn wir uns der dem folgenden Gleichungskomplex entsprechenden Gleichgewichte zur Umformung bedienen:



$$\left. \begin{aligned} k_1 p_{\text{CO}_2} &= c_{\text{H}} \cdot c_{\text{HCO}_3'} \\ k_2 &= c_{\text{H}} \cdot c_{\text{OH}} \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

$$k_3 c_{\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2} = c_{\text{FeHCO}_3'} \cdot c_{\text{HCO}_3'}$$

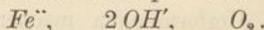
$$k_4 c_{\text{FeHCO}_3'} = c_{\text{Fe}''} \cdot c_{\text{HCO}_3'}$$

Setzen wir den einen oder den andern der oben abgeleiteten Ausdrücke für $\frac{c_{\text{Eisensalz}}}{c_{\text{CO}_2}^2}$ in die Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit ein, so nimmt dieselbe eine der beiden folgenden Formen an:

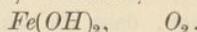
$$-\frac{dc_{\text{Eisensalz}}}{dt} = K c_{\text{Fe}(\text{OH})_2} \cdot c_{\text{O}_2} \quad (17)$$

$$-\frac{dc_{\text{Eisensalz}}}{dt} = K' c_{\text{Fe}''} \cdot c_{\text{OH}}^2 \cdot c_{\text{O}_2} \quad (18)$$

Im zweiten Falle wären danach die primären Reaktionsteilnehmer:



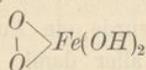
Im ersten Falle:



Man sieht auf den ersten Blick, dass rein chemisch zwischen diesen beiden Möglichkeiten kein wesentlicher Unterschied besteht, indem einmal ein Mol Ferrohydroxyd als Ganzes, das andere Mal ein solches in Form seiner Spaltstücke bei der Reaktion verschwindet. Vom rein kinetischen Standpunkte aus betrachtet, besteht allerdings eine Verschiedenheit, indem im ersten Falle das Zusammentreffen von vier Massenteilchen zum Reaktionsablauf notwendig wäre, während im zweiten die Vereinigung zweier Moleküle einen Reaktionsablauf zweiter Ordnung ausmachen würde. Da mir nun Reaktionen vierter Ordnung, wenn nicht überhaupt ausgeschlossen, so doch äusserst unwahrscheinlich erscheinen, so werden wir uns vom kinetischen Standpunkte aus zu der

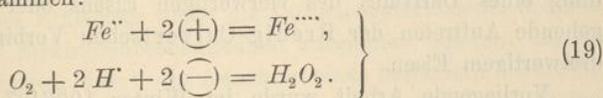
zweiten Auffassung bekennen, wonach die von uns gemessene Reaktion in langsamer Umwandlung von Sauerstoff und Ferrohydroxyd bestehen muss. Die Nachbildung des letztern aus Ferroionen und Hydroxylionen würde dann in einer sich schnell abspielenden Vorstufe dieser Hauptreaktion vor sich gehen.

Wie die Umwandlung sich vollzieht, ist damit indessen noch nicht ausgemacht. Wenn alle jene auf das stöchiometrische Verhalten gegründeten Kenntnisse von Autoxydationsvorgängen nicht vorhanden wären, so würde man sich aus Rücksicht auf die Einfachheit ohne weiteres dafür entscheiden, eine Addition des Sauerstoffmoleküls an das durch die hydrolytische Spaltung entstandene Ferrohydroxyd, also die Zwischenbildung eines Stoffs anzunehmen, der in der Englerschen Bezeichnungsweise ein Moloxyd, in der Bredigschen ein Peroxydat von der Formel:



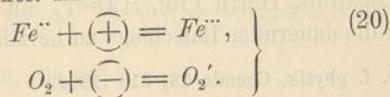
und mithin ein Derivat des vierwertigen Eisens darstellte. Diese Verbindung würde mit der Eisensäure gleich zusammengesetzt, aber nicht identisch sein, da in der Eisensäure ein Derivat des sechswertigen Eisens vorliegt. Von den hypothetischen intermediären höhern Eisenoxyden Manchots ist die Verbindung durch ihren höhern Sauerstoffgehalt unterschieden.

Im Hinblick aber auf unsere sonstige Kenntnis von der Autoxydation müssen wir betonen, dass der Vorgang auch sehr wohl als ein elektrochemisch gekoppelter Teilvorgang im Sinne der Haberschen Ausführungen gedeutet werden kann. In diesem Falle ist die Formulierung des Resultats noch auf zwei Wegen möglich, je nachdem wir vierwertiges Eisen oder einfach geladenen Sauerstoff als Zwischenprodukt annehmen wollen. Wählen wir zunächst die erste Auffassung, so setzt sich der Gesamtvorgang aus den beiden elektrochemisch gekoppelten Teilvorgängen zusammen:



Das vierwertige Eisen und das Wasserstoffsuperoxyd gehen dann durch gesonderte momentane Folgereaktionen mit weiterm zweiwertigen Eisen in das dreiwertige Endprodukt über.

Die zweite Möglichkeit findet ihren Ausdruck in den Gleichungen:



In diesem Falle erscheint als primäres Reduktionsprodukt des Sauerstoffs die Form HO_2 des Wasserstoffsperoxyds, welche von Bredig und Calvert¹⁾ neben der Form H_2O_2 im Wasserstoffsperoxyd nachgewiesen, bzw. sehr wahrscheinlich gemacht wurde. Die Folgereaktion besteht dann ausschliesslich in dem sehr raschen Übergang dieser ersten Reduktionsstufe des Sauerstoffs mit weiterm zweiwertigen Eisen in Wasser und dreiwertiges Eisen.

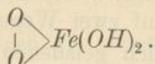
Während die Resultate, wie dies durch die Natur der kinetischen Methode bedingt ist, nach dieser Richtung eine Mannigfaltigkeit der Deutung offen lassen, sind sie insofern eindeutig, als die Annahme der Manchotschen Oxyde FeO_2 und Fe_2O_5 als Zwischenprodukte ausgeschlossen ist.

IX. Zusammenfassung.

In vorliegender Arbeit wurde ein Autoxydationsfall in Abhängigkeit von der Konzentration aller damit in Zusammenhang stehender Stoffe kinetisch untersucht. Dabei ergaben sich folgende Resultate:

1. Die Kinetik lehrt, dass die molekulare Menge des Sauerstoffs, also die Menge $2O$, bzw. O_2 in erster Phase reagiert, was zu dem Schluss führt, dass der Sauerstoff hier als Ganzes, als Mol in Reaktion tritt.

2. Die Kinetik vermag nicht eindeutig zu zeigen, auf welchem Wege sich das Sauerstoffmol mit dem Eisensalz umsetzt, es lässt sich aber nachweisen, dass bei dieser Reaktion nicht zwei, sondern ein Molekül Eisensalz neben dem molekularen Sauerstoff an der Umwandlung beteiligt ist. Nimmt man die Bildung eines Moloxyds an, so folgt für dasselbe, abweichend von der Manchotschen Annahme, die Formel:



Nimmt man hingegen elektrische Koppelung an, so führt dies entweder auf die intermediäre Bildung von Wasserstoffsperoxyd neben der Bildung eines Derivates des vierwertigen Eisens oder auf das vorübergehende Auftreten der Bredig-Calvert'schen Verbindung HO_2 neben dreiwertigem Eisen.

Vorliegende Arbeit wurde im Winter 1906/07 und im Sommer 1907 im Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule zur Karlsruhe ausgeführt. Bei den Versuchen waren mir die Herren Fainberg, v. Holtorf, Kruse und Terres behilflich. Dem Direktor des Instituts, Herrn Prof. Haber, bin ich für die so lebhaftige Anregung und die dauernden Ratschläge zu herzlichem Danke verpflichtet.

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 38, 513 (1902).